

**JP2683452B2****Publication number:** JP2683452B2**Publication date:** 1997-11-26**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** C04B35/584; C04B38/00; C04B35/584; C04B38/00; (IPC1-7): C04B38/00; C04B35/584; C04B38/00**- european:****Application number:** JP19940500470 19940519**Priority number(s):** JP19940500470 19940519; JP19930118711 19930520**Report a data error here**

Abstract not available for JP2683452B2

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2683452号

(45) 発行日 平成9年(1997)11月26日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月8日

(51) Int. CL <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3		C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z
35/584				3 0 4 Z
38/00	3 0 4		35/58	1 0 2 C

請求項の数9 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平7-500470	(73) 特許権者	999999999 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)5月19日	(72) 発明者	竹内 久雄 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
(86) 国際出願番号	P C T / J P 9 4 / 0 0 8 0 3	(72) 発明者	中畑 成二 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 2 7 9 2 9	(72) 発明者	松浦 貴宏 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
(87) 国際公開日	平成6年(1994)12月8日	(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 (外3名)
(31) 優先権主張番号	特願平5-118711	審査官	三崎 仁
(32) 優先日	平5(1993)5月20日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス多孔体およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気孔率が30%以上で、アスペクト比が3以上のβ型窒化ケイ素6角柱状粒子を含み、β型窒化ケイ素6角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上で、希土類元素の化合物を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下含む窒化ケイ素質セラミックス多孔体において、平均細孔径が0.05μm乃至以上12μm以下、高温における曲げ強度が80MPa以上であることを特徴とする、窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

【請求項2】 周期律表II a族、III b族元素、遷移金属元素の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下含む、請求の範囲第1項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

【請求項3】 温度1050℃における曲げ強度が50MPa以上

2

である、請求の範囲第1項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

【請求項4】 β型窒化ケイ素6角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が90%以上である、請求の範囲第1項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

【請求項5】 気孔率が30%以上でアスペクト比が3以上のβ型窒化ケイ素6角柱状粒子を含み、β型窒化ケイ素6角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上である窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法において、

10 粒子状の窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下、添加して混合粉末を準備する工程と、前記混合粉末から成形体を作製する工程と、

(2)

特許2683452

3

窒素含有雰囲気中で1700℃以上2100℃以下の温度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

【請求項6】0.1μm以上20μm以下の範囲内の平均粒径を有する前記窒化ケイ素粉末を用い、前記混合粉末から成形体を作製する工程において、得られた成形体の密度を相対密度で30%以上60%以下の範囲内で制御する、請求の範囲第5項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

【請求項7】気孔率が30%以上でアスペクト比が3以上のβ型窒化ケイ素6角柱状粒子を含み、β型窒化ケイ素6角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上である窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法において、

粒子状の窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下、周期律表II a族、III b族および遷移金属の元素を化合物を少なくとも1種、その元素の酸化物換算で0体積%を超え、1体積%以下、添加しても混合粉末を準備する工程と、

前記混合粉末から成形体を作製する工程と、  
窒素含有雰囲気中で1500℃以上1900℃以下の温度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

【請求項8】気孔率が30%以上でアスペクト比が3以上のβ型窒化ケイ素6角柱状粒子を含み、β型窒化ケイ素6角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上である窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法において、

粒子状の窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下、周期律表II a族、III b族および遷移金属の元素の化合物を少なくとも1種、その元素の酸化物換算で1体積%を超え、2体積%以下、添加して混合粉末を準備する工程と、

前記混合粉末から成形体を作製する工程と、  
窒素含有雰囲気中で1500℃以上1850℃以下の温度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

【請求項9】気孔率が30%以上でアスペクト比が3以上のβ型窒化ケイ素6角柱状粒子を含み、β型窒化ケイ素6角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上である窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法において、

粒子状の窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下、周期律表II a族、III b族および遷移金属の元素の化合物を少なくとも1種、その元素の酸化物換算で2体積%を超え、5体積%以下、添加して混合粉末を準備する工程と、

4

前記混合粉末から成形体を作製する工程と、  
窒素含有雰囲気中で1500℃以上1700℃以下の温度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

この発明は、一般的には流体中の異物除去のためのフィルタ材料あるいは触媒担体として有用なセラミックス多孔体に関し、より特定のには窒化ケイ素質セラミックス多孔体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

フィルタ材料あるいは触媒担体に用いられる多孔体としては、樹脂、金属またはセラミックスなどの多くの材料からなるものが知られている。これらの中で、セラミックス材料からなるフィルタまたは触媒担体は、他の材料では対応不可能な高温あるいは腐食性の強い環境下で用いられることが多い。アルミナ( $Al_2O_3$ )などの酸化物セラミックスからなるフィルタまたは触媒担体は、既に実用化されている。

これに対して、非酸化物セラミックスからなる多孔体に関しては、実用化された例は少ないが、特開昭63-291882号公報には、熱処理によって作製された窒化ケイ素あるいは炭化ケイ素基の多孔体が開示されている。また、特開平1-188479号公報には、比較的粗粒のケイ粗粉末と窒化ケイ素粉末の混合粉末を成形した後、窒化することによって固体ターゲットとしての多孔体を製造する方法が開示されている。

上述のように、樹脂または金属からなる多孔体は、高温または腐食性雰囲気のもとでの使用は困難である。たとえば、高温排気ガス中での異物除去のためのフィルタ、あるいは有害物質の分解触媒の担体には、セラミックス製の多孔体を使用することが必要不可欠である。

セラミックス製多孔体としては、アルミナ製のものが実用化されている。アルミナからなる多孔体においては、気孔径、気孔率や曲げ強度は多種多様なものが存在するが、気孔率が35~40%、平均細孔径が25~130μmの場合には、曲げ強度が25~35MPaであり、多孔体としての強度が用途によっては十分ではなかった。

また、上述の特開昭63-291882号公報に開示されている窒化ケイ素基の多孔体においては、気孔率が30%未満であり、流体の透過性が十分でない。一般に、セラミックスの強度は気孔率の増加に従って低下する傾向があり、気孔率と強度を両立させることは極めて困難であった。

そこで、この発明は上述の問題点を解決するためになされたものであり、気孔率が高く、かつ強度の高いセラミックス多孔体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上述の課題について鋭意検討した結果、窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )粉末と所定の添加物粉末の混

(3)

特許2683452

5

台粉末の成形体を高温で熱処理することにより、柱状の $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\beta$ 型窒化ケイ素) 結晶粒子を主成分とし、気孔率が高い場合にも高い強度を維持することが可能な窒化ケイ素質セラミックス多孔体を作製することができることを見出した。

この発明に従った窒化ケイ素質セラミックス多孔体は、気孔率が30%以上で、アスペクト比が3以上の $\beta$ 型窒化ケイ素六角柱状粒子を含み、 $\beta$ 型窒化ケイ素六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上で、希土類元素の化合物を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%を含む窒化ケイ素質セラミックス多孔体において、平均細孔径が0.05  $\mu\text{m}$ 以上12  $\mu\text{m}$ 以下、高温における曲げ強度が80MPa以上であることを特徴とする。

また、この発明に従った窒化ケイ素質セラミックス多孔体において、 $\beta$ 型窒化ケイ素六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が好ましく90%以上である。

上記の窒化ケイ素質セラミックス多孔体は、周期律表II a族、III b族元素または遷移金属元素の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下

含むものでよい。この発明の窒化ケイ素質セラミックス多孔体は、温度1500°Cにおける曲げ強度が50MPa以上であるのが好ましい。

さらに、要約すれば、この発明に従った窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法は以下の工程を備える。  
a. 窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下添加して、あるいはさらに周期律表II a族、III b族元素および遷移金属元素の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下添加して混合粉末を準備する工程。

b. 上記混合粉末から成形体を作製する工程。

c. 成形体を窒素含有雰囲気中で1500°C以上2100°C以下の温度で熱処理する工程。

この発明において、希土類元素の化合物は、熱処理中に、原料窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 粉末の表面に存在する $\text{SiO}_2$ と反応して液相を生成し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を固溶して柱状の $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子を析出させる働きをする。また、希土類元素の化合物は、熱処理後には、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の外に粒界相として存在し、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ を繋いで強度を維持する働きをする。なお、希土類元素とは、Sc、Yおよびランタノイド系元素をいう。希土類元素の化合物の添加率としては、酸化物換算で1~20体積%の範囲が適しており、2~10体積%とするのがさらに望ましい。粒界相の形態としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ・ $\text{SiO}_2$ 等のシリケート、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の酸窒化物がある。希土類元素の化合物の添加量が1体積%未満の場合には、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子の柱状化が十分ではなく、20体積%を超える場合には、高温における耐酸化性や強度が低下するほか、希土類元素が一

6

般に高価であることから製造コストの上昇に繋がるという問題がある。

また、周期律表II a族、III b族元素および遷移金属元素の化合物は、通常、焼結体を作製する場合に添加されるものである。上記の希土類元素の化合物は、周期律表II a族、III b族元素および遷移金属元素の化合物の併用した場合、液相生成温度を低下させ、緻密化を促進するとともに強度を向上させる働きをする。なお、周期律表II a族の元素とは、Be、Mg、Ca、Srなどをいい、II I b族の元素とは、B、Al、Gaなどをいい、遷移金属元素とは、Fe、Ti、Zrなどをいう。

気孔率の高い多孔体を作製する観点からは、これらの元素の化合物の添加率は少ないほうが好ましい。その添加率は、各元素の酸化物換算で5体積%以下が適しており、2体積%以下とするのが望ましく、さらに好ましくは1体積%以下である。

一方、周期律表II a族、III b族元素および遷移金属元素の化合物の添加によって、より低温領域から液相が生成するため、粒成長も低温領域から生じる。これは、液相に溶解した $\text{Si}_3\text{N}_4$ の再析出によって粒成長が起こり、粒成長開始温度が低下するためと考えられる。このため、II a、III b族元素および遷移金属元素の化合物を添加した場合には、低温で高強度多孔体を得ることができ、製造コストの面で有利となる。また、このような低温領域の粒成長は微細な結晶粒子を生成する傾向があるため、細孔径の小さな多孔体を作製することができる。

これらII a、III b族元素および遷移金属元素の化合物の添加率が5体積%を超える場合には、低温領域から緻密化効果が大きいため、柱状粒成長を生じる前に緻密化してしまい、多孔体の気孔率が低下するほか、耐酸化性が低下するという問題がある。

なお、遷移金属の中でも、特にTiなどのIV a族元素の化合物を添加した場合には、その化合物が1500°C以上の高温で $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ と反応し、結晶粒同士の結合力を増加させることができ、高強度の多孔体が得られる。

原材料として用いられる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末は、 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ を主成分とするものが一般的であるが、原材料として $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、非晶質の窒化ケイ素を用いてもよい。窒化ケイ素粉末の平均粒径は0.1  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。窒化ケイ素粉末の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満では、粉末同士の凝集が激しく起こり、得られる成形体の密度が相対密度で30%以上にならず、成形体のハンドリング強度や熱処理後の多孔体の強度が不十分となる。また、窒化ケイ素の平均粒径が20  $\mu\text{m}$ を超えると、熱処理による焼結性が低下し、多孔体の強度として80MPa以上の強度が得られない。

上述の希土類元素の化合物や周期律表II a族、III b族元素および遷移金属元素の化合物は、酸化物粉末として添加するものが最も一般的であるが、水酸化物やアル

(4)

特許2683452

7

コキシドのように、分解して水酸化物や酸化物の粉末を生成する化合物として添加することも可能である。また、これらの化合物を窒化物粉末等の形態で添加することも可能である。

これらの粉末は、ボールミル法などの所定の方法を用いて混合した後、成形される。成形方法についても、金型プレスやCIP（冷間静水圧成形）法などの所定の方法を用いることができる。成形密度は、粉末の特性や目的とする多孔体を気孔率によって異なる。

柱状粒子の成長を促進させるとともに、高い気孔率を得るためには、成形密度は低いほうが好ましい。ところが、成形体のハンドリングに必要な強度の確保や熱処理後の多孔体の強度を高くするためには、ある一定レベル以上の成形密度で成形体を作製する必要がある。市販の $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を用いた場合には、理論密度の30~60%とするのが望ましく、35~50%に設定することがより望ましい。なお、希土類元素の化合物のみを添加する場合には、成形密度が相対密度で30%未満では熱処理後の気孔率が30%以上になるが、気孔径も大きくなり、柱状晶が形成されても曲げ強度の高い多孔体を得られない。一方、成形密度が相対密度で60%を超えると、多孔体において十分高い曲げ強度を得ることができるが、気孔率が30%未満となり、気孔径も小さくなる。

得られた成形体は、熱分解などによって成形助剤（樹脂など）を除いた後、窒素含有雰囲気中で1500℃以上の温度で熱処理される。この熱処理によって $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ への遷移（ $\alpha$ 型粉末を用いた場合）や粒成長（柱状化）が進み、主として $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子からなる多孔体に変化する。熱処理温度は、添加物の組成や原料粉末の粒径、目的とする多孔体の平均細孔径、気孔率によって異なる。

たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などの希土類元素の化合物のみを添加する場合には、1700℃以上の高温領域で熱処理する必要がある。この場合、より高温で熱処理を行っても緻密化があまり進行しないため、細孔径が非常に大きくなるような温度領域で熱処理することも可能である。これに対し、希土類元素の化合物に加えて、周期律表II a族、III b族元素および遷移金属元素の化合物を添加した場合には、前述のように、低温領域から液相が生成し、この液相に溶解した $\text{Si}_3\text{N}_4$ が柱状の $\beta$ 型粒子として析出するため、低温領域の熱処理でも高強度の多孔体を作製することができる。しかし、高温で熱処理する場合には、緻密化が進行するため、多孔体の作製方法としては不適切である。このようなII a、III b族元素および遷移金属元素の化合物の添加率が高いほど緻密化が促進されやすく、気孔率も小さくなりやすい。

したがって、II a、III b族元素および遷移金属元素の化合物の添加量が0体積%を超え、1体積%以下では1600~1900℃、その化合物の添加量が1体積%を超え、2体積%以下では1500~1850℃、その添加量が2体積%

8

を超え、5体積%以下では1500~1700℃の範囲内の温度が成形体の熱処理温度として好ましい。通常、成形体の熱処理温度が1500℃未満では粒成長が十分ではない。

また、窒化ケイ素は高温では分解圧が高くなるため、熱処理温度によって窒素分圧を大きくする必要がある。熱処理の雰囲気としては、窒素を含む非活性雰囲気であればよく、アルゴン（Ar）などの混合雰囲気でもよい。周期律表II a族、III b族元素の化合物を添加しない場合には、1700℃以上の温度が必要であるが、2100℃を超える熱処理は、粒成長が著しく、気孔径の大きな多孔体の製造には有利であるが、気孔率が30%以上、かつ曲げ強度を室温で8GPa以上、温度1000℃で5GPa以上の本発明の範囲内に制御するためには、窒素分圧を数百気圧以上にしなければならず、装置面でコストが高くなる問題がある。また、2100℃を超える熱処理を行なうと、多孔体の曲げ強度も低下する傾向があるので、用途が限られる問題も生じる。したがって、熱処理温度は2100℃以下が好ましい。

このようにして得られた多孔体は、希土類元素の化合物、周期律表II a族、III b族元素および遷移金属元素の化合物または $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末に由来するSi含有物質から生成した粒界相で $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 柱状結晶粒子を覆いだ構造を有しており、気孔率が高い場合にも高い強度を示す。高い強度を示す原因としては、一般に用いられる $\text{Al}_2\text{O}_3$ 質多孔体が球状の結晶粒子からなる多結晶の網目構造を有しているのと異なり、本発明の多孔体においては、柱状の結晶粒子が絡み合った構造を有することや、柱状粒子がほとんど欠陥のない単結晶であるため、非常に高い強度（数GPa）を有することなどと考えられる。

また、この多孔体では、0.05 $\mu\text{m}$ 以上12 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内で平均細孔径を原料粉末の粒径と成形体密度によって任意に制御することができる。平均細孔径が0.05 $\mu\text{m}$ 未満では、柱状粒の発達が十分ではなく、そのアスペクト比が3未満になる。その結果、気孔率が低下してしまう。また、平均細孔径が12 $\mu\text{m}$ を超える場合、結晶粒の大きさが長径で36 $\mu\text{m}$ 以上となる、または短径で12 $\mu\text{m}$ 以上となるのいずれか少なくとも1つの現象が生じ、強度低下を引き起こしてしまう。したがって、平均細孔径を上記の範囲内に制御することにより、精密ろ過等の分野においてより高温下で、または負荷のかかる場合などで本発明の多孔体を使用することができる。

柱状粒子となる $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の割合は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 全体の60%以上の望ましく、さらに90%以上となることがより一層望ましい。このように $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の割合を非常に高い値に規定するのは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ のもう1つの結晶型である $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ は球形を示し、強度低下の原因となるためである。 $\beta$ -窒化ケイ素柱状粒径が窒化ケイ素粒子全体の60%以上90%未満の場合結晶構造は $\alpha$ -窒化ケイ素柱状粒と $\beta$ -窒化ケイ素柱状粒とが複合した形態をとる。このとき、 $\beta$ -柱状粒は $\alpha$ 結晶粒の存在している部分同士を連

(5)

特許2683452

9

結するので、 $\beta$ 化率が60%未満のものよりも高い強度を得ることができる。また、このような柱状粒子の成長は緻密化を防止する役割も果たす。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は高い耐酸化性を示すので、高温において、高い負荷が加わる場合でも、窒化ケイ素セラミックス多孔体は破損することなく用いられ得る。さらに、この発明の窒化ケイ素セラミックス多孔体は高い強度と低い熱膨張係数を有するので、熱衝撃に対しても優れた特性を有する。

以上、窒化ケイ素セラミックス多孔体について説明してきたが、高い気孔率と高い強度を兼ね備えることは、本質的には柱状粒子の結まった構造に起因するものである。そのため、このような柱状粒子の結まった構造を有する他の材料も同様の効果を発揮する。たとえば、不純物としてSiと希土類元素の酸化物などの焼結助剤を含む窒化アルミニウムにおいても、このような挙動がみられる。したがって、一般的には気孔率が30%以上のセラミックス多孔体において、アスペクト比が3以上の柱状セラミックス粒子を主成分とすれば、上述のような効果を得ることができる。アスペクト比とは、柱状粒子の長径と短径との比率をいい、一般的には高いほうが上述の効果に優れ、3未満である場合には高強度化に及ぼす効果が小さい。

また、この窒化ケイ素セラミックス多孔体の柱状径は6角柱構造をしている。この場合、その細孔を形成するのは6角柱の側面である。この側面は平面であるので、その表面を触媒となる金属（たとえば白金）で被覆する場合には、表面に均一にその金属を付着することができ、触媒としての性能が上昇することが本発明者らの研究の結果、判明している。

発明を裏施するための最良の形態

実施例1

第

\*

1

表

No.	添加物 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (Vol%)	熱処理条件			多孔体特性						
		温度	保持時間	雰囲気圧力	気孔率	平均細孔径	結晶粒径		曲げ強度		$\beta$ 化率
		( $^{\circ}\text{C}$ )	(H)	(atm)	(%)	( $\mu\text{m}$ )	長径 ( $\mu\text{m}$ )	短径 ( $\mu\text{m}$ )	常温 (MPa)	1000 $^{\circ}\text{C}$ (MPa)	(%)
1	0	1800	2	4	60	0.5	—	0.5	7	1	30
2	0.5	1800	2	4	45	0.8	1	0.5	80	80	100
3	1	1800	2	4	39	1.5	3	0.8	150	150	100
4	2	1800	2	4	48	1.8	12	0.8	130	100	100
5	4	1800	2	4	48	0.8	15	1.0	120	100	100
6	8	1800	2	4	58	3.5	20	1.5	100	85	100
7	12	1800	2	4	57	3.0	20	1.6	110	70	100
8	20	1800	2	4	55	4.0	18	1.8	100	60	100
9	30	1800	2	4	50	3.0	25	2.0	90	40	100
10	4	1500	2	4	61	0.3	—	0.4	5	0.7	15

10

\* 平均粒径が0.3 $\mu\text{m}$ （比表面積:11 $\text{m}^2/\text{g}$ ）の $\alpha$ 型窒化ケイ素（ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ）を主成分とする窒化ケイ素粉末に平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ （比表面積:7 $\text{m}^2/\text{g}$ ）の酸化イットリウム粉末を添加し、エタノールを溶媒としてボールミルを用いて72時間混合した。酸化イットリウム粉末の添加量は第1表に示される。

このようにして得られた混合粉末を乾燥した後、成形助剤を添加し、100 $\text{mm} \times 100\text{mm}$ の金型を用いて20 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体は、いずれの組成においても、厚みが約15 $\text{mm}$ 、相対密度が約35%であった。なお、相対密度は、重量と寸法の測定から算出した成形体密度を、窒化ケイ素と添加物の加重平均である理論密度で割ることによって求めた。

得られた成形体を第1表に示される条件で熱処理を施すことにより、多孔体を得た。この多孔体から3 $\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}$ の大きさのJIS1601に準拠した三点曲げ試験用試験片を切出した。この試験片を用いて、常温と1000 $^{\circ}\text{C}$ における曲げ強度を測定した。また、相対密度から、気孔率を算出した（気孔率（%）=100-相対密度

（%））。さらに、得られた多孔体を用いてX線回折を行なうことにより、X線回折ピーク強度比より $\beta$ 化率を求めた。その算出式は以下に示される。

$$(\beta \text{ 化率}) (\%) = \{A / (A + B)\} \times 100$$

ここで、Aは $\beta$ 型窒化ケイ素のX線回折ピーク強度を示し、Bは $\alpha$ 型窒化ケイ素のX線回折ピーク強度比を示す。

また、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて破断面を観察することにより、平均結晶粒径を求めた。平均細孔径に関しては、水銀ポロシメータを用いて測定した。これらの測定結果は第1表に示される。

30

(6)

特許2683452

11

12

No.	添加物 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Vol%)	熱処理条件			多孔体特性						
		温度	保持時間	雰囲気圧力	気孔率	平均細孔径	結晶粒径		曲げ強度		β化率
		(°C)	(H)	(atm)	(%)	(μm)	長径 (μm)	短径 (μm)	常温 (MPa)	1000°C (MPa)	(%)
11	4	1600	2	4	60	0.4	1.5	0.4	6	0.8	20
12	4	1700	2	4	58	1.0	3	0.5	85	55	70
13	4	1700	2	4	56	2.0	10	0.8	100	80	90
14	4	1800	2	4	55	2.5	15	1.2	120	100	100
15	4	1900	2	10	55	3.5	20	1.5	110	100	100
16	4	2000	2	40	54	8.0	35	2.0	90	80	100
17	4	2100	2	100	54	12.0	50	3.0	80	60	100
18	4	1800	1	4	54	2.5	12	1.2	120	90	100
19	4	1800	5	4	55	3.5	20	1.5	110	90	100
20	4	1800	2	10	57	3.0	20	1.5	110	100	100
21	4	1650	2	4	53	0.8	2.0	0.6	61	38	50
22	4	1700	2	4	52	1.0	2.3	0.7	80	50	60
23	4	2100	10	100	25	13.0	42	3.8	40	32	100
24	2	1700	20	10	28	0.04	0.11	0.04	65	28	75

## 実施例2

希土類元素の化合物として、酸化イットリウム粉末の代わりに第2表に示される希土類元素の酸化物粉末を用いた以外は、実施例1と同様の方法で多孔体を作製し、\*

\*評価した。その結果は第2表に示される。この結果から、酸化イットリウム以外の希土類酸化物を用いても同様の窒化ケイ素多孔体が得られることがわかる。

第2表

添加物		熱処理条件			多孔体特性						
A群化合物	添加率 (Vol%)	温度 (°C)	保持時間 (H)	雰囲気圧力 (atm)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	結晶粒径		曲げ強度		β化率 (%)
							長径 (μm)	短径 (μm)	常温 (MPa)	1000°C (MPa)	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1800	2	4	50	2.0	18	1.4	190	100	100
CeO <sub>2</sub>	4	1800	2	4	52	2.2	20	1.4	100	80	100
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1800	2	4	48	2.2	15	1.4	190	90	100
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1800	2	4	52	2.4	15	1.1	120	80	100
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1800	2	4	53	2.5	18	1.3	110	90	100
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1800	2	4	55	2.8	20	1.5	100	80	100
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1800	2	4	56	2.5	15	1.2	120	100	100

## 実施例3

A群の添加物として希土類元素の酸化物である酸化イットリウムと、これに加えてB群の添加化合物として周期律表II a族、III b族および元素遷移金属元素の化合物である、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化チタニウムを添加した以外は、実施例1と同様の方

法で多孔体を作製し、評価した。その結果は第3表に示される。

第3表から明らかなように、希土類酸化物のみを添加した実施例よりも低温で窒化ケイ素多孔体を作製することが可能であることがわかる。

(7)

特許2683452

13

第

3

表

14

No.	添加物				熱処理条件			多孔体特性						
	添加化合物	添加率	8种化合物	添加率	温度	保持時間	雰囲気圧力	気孔率	平均細孔径	結晶粒径		曲げ強度		β化率
		(Vol%)		(Vol%)	(°C)	(h)	(atm)	(%)	(μm)	長径	短径	常温	1000°C	
1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1800	2	4	55	2.5	15	1.2	120	100	100
2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1800	2	4	45	2	15	1.5	150	100	100
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1800	2	4	28	1.9	15	1.5	170	120	100
4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1800	2	4	12	1.5	15	1.5	220	150	100
5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1800	2	4	2	1	12	1.5	540	350	100
6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1800	2	4	4	1.5	10	2	350	210	100
7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1500	2	1	53	0.5	1.5	0.5	50	40	40
8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1600	2	1	54	1.5	7	0.7	80	40	80
9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1700	2	4	48	1.8	12	1	120	100	100
10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1750	2	4	44	2.2	15	1.2	130	100	100
11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1800	2	10	40	2.5	20	2.2	130	110	100
12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1700	2	4	35	1	10	1.2	110	80	100
13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1750	2	4	31	1.3	15	1.3	140	80	100
14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1700	2	4	20	0.8	10	1.2	160	120	100
15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	1500	2	4	53	0.9	2	0.5	70	50	70
16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	1.2	1500	2	4	50	1	2.5	0.6	90	60	80
17	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	2	1500	2	4	42	1	3	0.7	100	60	90
18	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	5	1500	2	4	32	0.9	3	0.6	100	50	85
19	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	10	1500	2	4	26	0.8	4	0.8	130	40	100
20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	1600	2	4	50	1.2	10	1.2	100	80	90
21	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	1.2	1600	2	4	42	1.2	10	1	110	70	95
22	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	2	1600	2	4	38	1.2	12	1	120	70	100
23	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	5	1600	2	4	30	1	12	1.3	150	70	100
24	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	10	1600	2	4	15	0.9	15	1.5	200	50	100
25	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	1800	2	4	42	1.8	20	1.8	140	100	100
26	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	1.2	1800	2	4	20	1.2	22	2	210	150	100
27	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	2	1800	2	4	2	—	25	2	500	300	100
28	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	5	1800	2	4	1	—	25	2.5	550	300	100
29	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	10	1800	2	4	1	—	20	2.5	450	270	100
30	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	1400	2	4	55	0.8	1	0.5	40	20	30
31	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	1700	2	4	45	1.5	15	1.6	130	80	100
32	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	1800	2	4	42	1.8	20	1.8	140	100	100
33	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	1900	2	10	35	2.3	25	2	120	80	100
34	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	HgO	0.5	2000	2	100	35	3	30	2.5	70	40	100



(8)

特許2683452

15

16

No.	添加物				熱処理条件			多孔体特性						
	A酸化 化合物	添加率	B酸化 化合物	添加率	温度	保持 時間	雰囲気 圧力	気孔 率	平均細 孔径	結晶粒径		曲げ強度		$\beta$ 化 率
		(Vol%)		(Vol%)	( $^{\circ}\text{C}$ )	(h)	(atm)	(%)	( $\mu\text{m}$ )	長径 ( $\mu\text{m}$ )	短径 ( $\mu\text{m}$ )	常温 (MPa)	1000 $^{\circ}\text{C}$ (MPa)	
35	$\text{Y}_2\text{O}_3$	4	$\text{TiO}_2$	0.5	1800	2	4	45	0.6	12	1.0	150	120	100
36	$\text{Y}_2\text{O}_3$	4	$\text{TiO}_2$	1.2	1800	2	4	42	0.6	10	0.7	200	150	100
37	$\text{Y}_2\text{O}_3$	4	$\text{TiO}_2$	2	1800	2	4	40	0.5	8	0.5	225	170	100
38	$\text{Y}_2\text{O}_3$	4	$\text{TiO}_2$	5	1800	2	4	35	0.5	8	0.5	315	180	100
39	$\text{Y}_2\text{O}_3$	4	$\text{TiO}_2$	10	1800	2	4	28	0.2	4	0.3	421	350	100
40	$\text{Y}_2\text{O}_3$	4	$\text{TiO}_2$	0.5	1800	2	4	52	0.3	7	0.5	72	38	90
41	$\text{Y}_2\text{O}_3$	4	$\text{TiO}_2$	0.5	1700	2	4	50	0.7	8	0.8	180	110	100
42	$\text{Y}_2\text{O}_3$	8	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.5	1850	10	10	18	0.03	0.09	0.04	79	42	72
43	$\text{Y}_2\text{O}_3$	8	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	2100	20	100	25	12.5	45	13	82	48	100
44	$\text{Y}_2\text{O}_3$	8	$\text{MgO}$	4.5	1800	10	10	10	0.01	0.02	0.01	66	18	68
45	$\text{Y}_2\text{O}_3$	8	$\text{MgO}$	0.2	2100	15	100	27	15.0	38	5	55	35	100
46	$\text{Y}_2\text{O}_3$	8	$\text{TiO}_2$	4.5	1700	10	10	5	0.04	0.08	0.03	85	41	75
47	$\text{Y}_2\text{O}_3$	8	$\text{TiO}_2$	0.8	2100	20	100	28	12.8	29	8	72	40	100

## 実施例4

平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末に、同じ粒径の酸化ケイ素粉末（20.6体積％）と酸化イットリウム粉末（1.2体積％）を添加し、エタノールを溶媒としてボールミルを用いて72時間混合した。

このようにして得られた混合粉末を乾燥した後、成形助剤を添加し、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の金型を用いて $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体の密度は相対密度で37%であった。

この成形体を大気中で温度 $600^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理して成形助剤を除去した後、大気圧の窒素中、温度 $1700^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理して多孔体を得た。この多孔体を気孔率、平均細孔径、結晶粒子の平均アスペクト比は、それぞれ、35%、 $1.6\mu\text{m}$ 、4であった。また、常温と $1000^{\circ}\text{C}$ における三点曲げ強度は、それぞれ95MPa、60MPaであった。

## 実施例5

平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 、 $7.0\mu\text{m}$ 、 $12.0\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型窒化ケイ素原料粉末を使用して、実施例1と同様の方法で酸化イットリウム粉末の含有量が $0.3\mu\text{m}$ の粉末の場合、4体積％、 $7.0\mu\text{m}$ および $12.0\mu\text{m}$ の場合、5体積％となるように混合粉末を作製し、第4表に示す相対密度の成形体を作製した。成形体密度は1軸成形圧力を $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上 $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下の範囲で変化させることにより調整した。得られた成形体の成形助剤を分解した後の熱処理を4気圧の窒素中、温度 $1800^{\circ}\text{C}$ で2時間の同一条件で行なったほか、実施例1と同一の条件で処理、評価した。その評価結果は第4表に示される。

その結果から、原料粉末の平均粒径および成形体の密度を制御することにより、熱処理後に得られた多孔体の平均細孔径を制御することができることがわかる。

(9)

特許2683452

17

18

第 4 表

原料粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加物 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (体積%)	成形体 相対密度 (%)	熱処理条件			特性						
			温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持 時間 (h)	雰囲気 圧力 (atm)	気孔率 (%)	平均細 孔径 ( $\mu\text{m}$ )	結晶粒 径長軸 ( $\mu\text{m}$ )	結晶粒 径短軸 ( $\mu\text{m}$ )	曲げ強 度常温 (MPa)	曲げ強 度1000 $^{\circ}\text{C}$ (MPa)	$\beta$ 化率 (%)
0.3	4	20	1800	2	4	72	1.6	22	1.7	40	35	100
0.3	4	25	1800	2	4	70	1.6	20	1.7	60	50	100
0.3	4	27	1800	2	4	67	1.5	20	1.5	70	50	100
0.3	4	30	1800	2	4	60	1.2	18	1.2	100	80	100
0.3	4	35	1800	2	4	48	0.8	15	1.0	120	100	100
0.3	4	40	1800	2	4	42	0.6	10	0.8	150	130	100
0.3	4	45	1800	2	4	40	0.5	6	0.5	180	150	100
0.3	4	50	1800	2	4	38	0.2	4	0.2	210	180	100
0.3	4	55	1800	2	4	35	0.1	2	0.1	280	230	100
0.3	4	60	1800	2	4	31	0.05	1	0.07	350	290	100
0.3	4	65	1800	2	4	27	0.03	1	0.06	400	350	100
0.3	4	70	1800	2	4	20	0.02	1	0.05	450	400	100
7.0	5	20	1800	2	4	50	5.1	22	2.5	50	40	100
7.0	5	28	1800	2	4	47	3.8	20	2.1	60	50	100
7.0	5	30	1800	2	4	43	2.4	18	1.7	88	70	100
7.0	5	40	1800	2	4	40	1.8	15	1.2	130	100	100
7.0	5	50	1800	2	4	38	1.2	14	1.1	210	150	100
7.0	5	60	1800	2	4	32	0.7	12	0.8	220	180	100
7.0	5	65	1800	2	4	19	0.3	10	0.5	250	200	100
12.0	5	20	1800	2	4	60	6	28	3.0	50	30	100
12.0	5	28	1800	2	4	60	4	25	2.5	82	65	100
12.0	5	30	1800	2	4	58	3.5	16	1.8	105	88	100
12.0	5	40	1800	2	4	53	3.1	12	1.7	170	103	100
12.0	5	50	1800	2	4	50	2.0	8	1.4	190	120	100
12.0	5	60	1800	2	4	37	1.5	7	1.3	210	180	100
12.0	5	65	1800	2	4	28	1.2	5	1.1	240	200	100
12.0	5	70	2100	2	100	25	13.2	45	11	43	18	100

## 実施例6

本発明の製造方法を用いて作製された平均細孔径が0.1~5.0 $\mu\text{m}$ の窒化ケイ素質セラミックス多孔体を $\phi 25\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の円盤状に加工した。これらの多孔体を用いてイソプロピルアルコール(20 $^{\circ}\text{C}$ )および純水(20 $^{\circ}\text{C}$ )の透過実験を行なった。その結果は第5表に示される。ここで、比較例として、同じ細孔径を有する $\alpha$ アルミナ質セラミックス多孔体を用いた場合の流量結果を第5表に示す。

この結果から、窒化ケイ素質多孔体の液体透過流量はアルミナ質多孔体よりも高い性能を有することがわかる。

19  
第 5 表

素材	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	IPA流量 ( $\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$ )	純水流量 ( $\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$ )
窒化珪素	0.1	45	0.82	1.97
窒化珪素	0.2	48	2.01	4.82
窒化珪素	0.5	60	4.11	9.86
窒化珪素	1.0	60	14.1	33.8
窒化珪素	2.0	55	22.5	54.0
窒化珪素	5.0	40	40.3	96.7
$\alpha$ アルミナ	0.1	40	0.43	1.02
$\alpha$ アルミナ	0.2	40	1.06	2.55
$\alpha$ アルミナ	0.5	40	1.78	4.25
$\alpha$ アルミナ	1.0	40	4.98	11.9

(10)

特許2683452

20

\*

素材	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	IPA流量 ( $\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$ )	純水流量 ( $\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$ )
$\alpha$ アルミナ	2.0	40	8.85	21.25
$\alpha$ アルミナ	5.0	40	17.7	42.5

なおIPA(イソプロピルアルコール)流量および純水流量は、20°C、1.0kg/cm<sup>2</sup>の加圧時における透過流量である。

## 10 産業上の利用可能性

以上のように、この発明によれば、気孔率が高く、かつ強度が高いセラミックス多孔体が得られる。この多孔体は高温特性と耐薬品性に優れているので、高温で使用されるフィルタや腐食性の高い雰囲気中で使用される触媒担体として有用である。

\*

---

フロントページの続き

(72)発明者 河合 千尋

兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(56)参考文献 特開 平3-150275(JP, A)